

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-243092

(43)Date of publication of application : 19.09.1995

(51)Int.Cl.

C25D 11/20

C25D 11/20

C25D 11/04

C25D 13/00

(21)Application number : 06-055017

(71)Applicant : YKK KK

(22)Date of filing : 01.03.1994

(72)Inventor : NAKADA NORIO
ISHIKURA SEIJI
ITO SEISHIRO

(54) METHOD FOR COLORING ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for coloring aluminum capable of preventing the abnormal deposition of a pigment on the surface of a porous anodized film and nonuniform coloration and capable of widely controlling desired hue and shade.

CONSTITUTION: An aluminum or aluminum alloy having a porous anodized film is subjected to electrophoresis in the bath as a dispersion of org. pigment or carbon-black pigment at a specific conductivity of $\leq 1000\mu\text{s}/\text{cm}$ per 10kg/l pigment concn. in the bath to deposit and infiltrate the org. pigment or carbon black into the depth of the pore of the anodized film, and the aluminum, etc., are colored. Consequently, since an electric current irrelevant to the migration of pigment hardly flows, pH is not rapidly decreased, the pigment is not abnormally aggregated, and the aluminum is colored without nonuniform coloration and abnormal deposition of pigment on the film surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.04.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2995711

[Date of registration] 29.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 10-007087

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.05.1998

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-243092

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/20	3 0 4 A			
	3 0 2			
11/04	1 0 1 Z			
13/00	L			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-55017

(22) 出願日 平成6年(1994)3月1日

(71) 出願人 000006828

ワイケイケイ株式会社
東京都千代田区神田和泉町1番地

(72) 発明者 中田 紀夫

富山県富山市大泉215-2

(72) 発明者 石蔵 聖士

富山県黒部市堀切1300

(72) 発明者 伊藤 征司郎

奈良県生駒市あすか野北3-1-11

(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 アルミニウム又はアルミニウム合金の着色方法

(57) 【要約】

【目的】 多孔質陽極酸化皮膜表面への顔料の異常析出や色むらの発生もなく、所望の色相及び濃淡に広い範囲でコントロール可能なアルミニウムの着色方法を提供する。

【構成】 多孔質陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム又はアルミニウム合金を、有機顔料又はカーボンブラックの顔料分散体の浴中で、浴中の顔料濃度10g/l当り1000 μ S/cm以下の比電導度で電気泳動処理し、多孔質陽極酸化皮膜の細孔深部にまで有機顔料又はカーボンブラックを析出・充填させ着色する。このように浴の比電導度を顔料濃度10g/l当り1000 μ S/cm以下として電気泳動を行うことにより、顔料の泳動に無関係な電流が殆ど流れないために、pHの急激な低下が起こらず、顔料の異常な凝集もないので、色むらや顔料の皮膜表面への異常析出のない着色を行うことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム又はアルミニウム合金を、顔料濃度 10 g/l 当り $1000 \mu\text{S/cm}$ 以下の比電導度に調整した有機顔料又はカーボンブラックの顔料分散体の浴中で電気泳動処理し、多孔質陽極酸化皮膜の細孔深部にまで有機顔料又はカーボンブラックを析出・充填させ着色することを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金の着色方法。

【請求項 2】 粒子径 $3 \sim 150 \text{ nm}$ の有機顔料又はカーボンブラックの顔料分散体を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の着色方法。

【請求項 3】 前記顔料分散体の浴中の顔料濃度は 50 g/l 以下、好ましくは $10 \sim 40 \text{ g/l}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の着色方法。

【請求項 4】 前記顔料分散体の浴の温度が $15 \sim 25^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の着色方法。

【請求項 5】 前記顔料分散体の浴の pH は 10 以下、好ましくは $8.5 \sim 9.5$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の着色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金（以下、アルミニウムと総称する）の着色方法に関し、さらに詳しくは、アルミニウムの多孔質陽極酸化皮膜の細孔中に電気泳動法によって有機顔料又はカーボンブラックを析出・充填させ、着色する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、アルミニウム陽極酸化皮膜の着色方法としては、各種金属塩を含有する浴中での交流電解による電解着色法を中心に、各種染料の浴を用いての浸漬着色法等、多くの方法が知られている。しかしながら、電解着色法ではブロンズ色等の茶色系以外の着色は容易でなく、色の種類が限定されるという難点があり、一方、染料による染色では各種の色への着色は容易であるが、光等に対する耐久性が低いという難点がある。このような問題を解決するための方策として、微細粒顔料の水分散体中で電気泳動法により多孔質陽極酸化皮膜を着色する方法が種々提案されており、本出願人も、アルミニウムの表面に通常の細孔径より大きい細孔を有する多孔質陽極酸化皮膜を形成させた後、該皮膜の細孔中に $3 \sim 150 \text{ nm}$ の大きさに微細化した有機顔料又はカーボンブラックの水分散体中から電気泳動法によって有機顔料又はカーボンブラックを泳動・析出させて充填し、着色する方法を既に提案している（特開平 5-93296 号公報参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記特開平 5-932

96 号公報に記載の着色方法によれば、顔料の選択に応じて赤、黒、青等の種々の所望の色に着色でき、また、例えば直流定電圧電解法を用い、所望の色の濃さに応じた電圧を印加することにより、これに応じた広い範囲で色の濃淡をコントロールすることが可能である。しかしながら、皮膜の着色状態は顔料分散体の条件により、色むらの発生が見られたり、顔料が皮膜表面に異常析出し濃い着色皮膜が得られないという欠点がある。すなわち、顔料分散体が必要以上の電気電導性を持つと、顔料の泳動に無関係な電流が多く流れる。この電流により、皮膜細孔内では水の電気分解などの陽極反応が激しく起こり、着色皮膜の細孔内又は皮膜近傍の pH は低下する。この変化が激しいため、顔料の表面電位の低下、凝集、析出が皮膜細孔内で不均一に起こり、または皮膜表面に析出しやすくなるため、色むら、皮膜表面での顔料の異常析出が見られる。また、皮膜の着色状態は、顔料分散体の他の条件によっても色むらの発生が見られる。

【0004】 従って、本発明の基本的な目的は、微細顔料をアルミニウムの多孔質陽極酸化皮膜に電気泳動法によって析出・充填させ着色する方法において、色むらの発生や皮膜表面に顔料が凝集（ゲル化）し異常析出するのを防止することにある。さらに本発明の目的は、多孔質陽極酸化皮膜表面への顔料の異常析出や色むらの発生もなく、所望の色相及び濃淡に広い範囲でコントロール可能なアルミニウムの着色方法を提供することにある。本発明の他の目的は、アルミニウムの多孔質陽極酸化皮膜の細孔深くに顔料を析着・充填させ、建築外装材等に要求される諸耐久性を満たすと共に、変・退色もなく、堅牢で色鮮やかな所望の色相の着色酸化皮膜を作製できるアルミニウムの着色方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明によれば、多孔質陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム又はアルミニウム合金を、顔料濃度 10 g/l 当り $1000 \mu\text{S/cm}$ 以下の比電導度に調整した有機顔料又はカーボンブラックの顔料分散体の浴中で電気泳動処理し、多孔質陽極酸化皮膜の細孔深部にまで有機顔料又はカーボンブラックを析出・充填させ着色することを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金の着色方法が提供される。好適な態様によれば、上記顔料分散体としては、粒子径 $3 \sim 150 \text{ nm}$ の有機顔料又はカーボンブラックの顔料分散体を用いられ、また該顔料分散体の浴の条件としては、顔料濃度は 50 g/l 以下、好ましくは $10 \sim 40 \text{ g/l}$ 、浴の温度は 25°C 以下、好ましくは $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 、浴の pH は 10 以下、好ましくは $8.5 \sim 9.5$ が望ましい。

【0006】

【発明の作用及び態様】 前記したように、微細顔料を電気泳動法によって多孔質陽極酸化皮膜の細孔内に析出・充填させる着色方法においては、顔料分散体の条件によ

り、皮膜の着色状態には色むらの発生や皮膜表面への顔料の異常析出がみられる。すなわち、微細顔料の電気泳動法による着色方法においては、電圧の印加により顔料が多孔質陽極酸化皮膜の細孔内に泳動されるが、顔料分散体が必要以上の電導性を持つと、電圧の印加によって顔料の泳動に無関係な電流が多く流れる。この電気泳動に無関係な電流により、皮膜細孔内では水の電気分解などの陽極反応が必要以上に起こり、着色皮膜の細孔内又は皮膜近傍のpHを急激に低下させるため、顔料が皮膜細孔内に不均一に析出したり、皮膜表面に凝集（ゲル化）、析出し易くなる。そこで、本発明では、顔料の泳動に作用しない電流が殆ど流れないように顔料分散体の浴の比電導度を顔料濃度10g/l当り1000 μ S/cm以下に調整して電気泳動を行うものであり、それによって上記のような必要以上の陽極反応や皮膜近傍でのpHの急激な低下が抑制され、顔料の凝集を防止できる。従って、色むらや皮膜表面への顔料の異常析出の発生もなく、広い電圧範囲で所望の濃淡の着色皮膜に着色が可能となり、耐光性、耐候性、耐熱性等の諸特性に優れ、顔料の離脱もなく、堅牢で色鮮やかなアルミニウムの着色皮膜を得ることができる。

【0007】本発明によるアルミニウムの着色方法において、基本的な着色条件は、顔料分散体の浴を顔料濃度10g/l当り1000 μ S/cm以下の比電導度に調整することである。顔料分散体の比電導度が1000 μ S/cmを越えると、前記したように顔料の泳動に無関係な電流が流れ易くなり、陽極反応、具体的には、水の電気分解などが起こり、色むらや顔料の表面析出が生じ易くなるので好ましくない。顔料分散体は、有機顔料又はカーボンブラックの顔料分散体を、分散剤として陰イオン性の高分子活性剤、たとえばナフタリンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩及びこれらの共重合体等を用いて作製する。この時、分散剤の量や各種添加剤の添加を調整し、顔料分散体の比電導度があまり高くないようにする。この顔料分散体は、通常、着色に供する時、希釈やpH調整が行なわれるが、そのときの比電導度が前記のように分散体中の顔料濃度10g/l当り1000 μ S/cm以下であるようにする。

【0008】また、顔料分散体は、顔料濃度が50g/l以下、好ましくは10~40g/l、pHが10以下、好ましくは8.5~9.5の範囲が望ましい。このような範囲に調整された顔料分散体中で、アルミニウム陽極酸化皮膜を陽極として、電気泳動法で着色すると、色むらの発生もなく、また顔料の皮膜表面への異常析出が高い泳動電圧でも起こらない為、広い電圧範囲で着色が可能となり、また濃淡の制御された着色が可能となる。浴中の顔料濃度が50g/lを越えて高くなると、顔料濃度が大きいために顔料が凝集し易くなり、皮膜表面に析出し易くなり、逆に顔料濃度が10g/l未満で

あると、顔料が少ないために色を濃くすることが難しく、いずれの場合も十分な着色を行うことができなくなるので好ましくない。また、浴のpHが8.5未満では、pHが低く、顔料の表面電位が低くなり、凝集し易く、皮膜表面に析出し易くなるので好ましくない。一方、pHが10を越えるとアルカリ性が強く、細孔内に析出した顔料が再び溶け、分散してしまうために、色が薄くなってしまい色むらを発生するので好ましくない。

【0009】顔料分散体の作製には、顔料として高級有機顔料やカーボンブラック、分散剤として陰イオン性の高分子活性剤、たとえばナフタリンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩及びこれらの共重合体を用いるが、この時、分散剤の溶解や分散の安定剤として、アルカリや種々の添加剤が加えられる。また着色に供する際にもpHの調整等で薬品が加えられる。上記高級有機顔料は、近年進歩著しい顔料で、着色性及び耐光性、耐候性、耐熱性、耐溶剤性等の耐久性に優れた高品位の顔料である。この部類に属するものには、縮合アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、及びペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、キノフタロン系、金属錯体系等の縮合多環顔料等がある。これらの顔料粒子は、一般に、10~500nmの大きさの一次粒子が集合して凝集体を形成しており、この凝集体を粒子径3~150nmの大きさにまで分散させることが好ましい。これら顔料粒子の微細化と分散化は、前記特開平5-93296号公報に記載のように、分散剤として陰イオン性の高分子活性剤、例えば、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩又はこれらの共重合体などを用いてサンドミルで分散させて安定な水分散体を得る方法、サンドミルで分散させる前に、前もって顔料にプラズマ処理などの表面処理を施しておき、より優れた水分散体を得る方法、あるいはさらに、濃硫酸等に溶解する顔料については、一度濃硫酸等に溶解し、それを水中に加えて、より微細な顔料粒子として析出させる方法などを単独で又は併用して採用することが出来る。

【0010】上記のような有機顔料やカーボンブラックを析出・充填させる多孔質陽極酸化皮膜としては、通常の陽極酸化皮膜のポア径よりも大きな細孔、例えば50~200nm(500~2000Å)程度の細孔を持つ多孔質陽極酸化皮膜が望ましい。このような大きな細孔を有する多孔質陽極酸化皮膜は、従来公知の種々の方法により作成可能である。また、本出願人により既に特開平5-93296号公報で提案されている陽極酸化皮膜の作成方法を好適に用いることができ、その方法は大別して以下の二つの方法からなる。

(1) アルミニウムを鉱酸又は有機酸、例えば硫酸、リン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸等の1種又は2

種以上の酸水溶液中で高電圧（例えば、DC150～200V）で陽極酸化し、該アルミニウムの表面に通常のポア径より大きい細孔を持つ多孔質陽極酸化皮膜を形成させる方法、及び（2）アルミニウムを鉍酸又は有機酸の1種又は2種以上の酸水溶液中で陽極酸化し、該アルミニウムの表面に多孔質陽極酸化皮膜を形成させた後、リン酸、硫酸、シュウ酸、スルファミン酸の1種又は2種以上の酸水溶液に浸漬する処理又は浸漬と交流電解を一定サイクルで繰り返す処理により、上記多孔質陽極酸化皮膜の細孔の孔径拡大処理を行う方法。

【0011】着色処理においては、有機顔料やカーボンブラック等の水分散体中で上記陽極酸化皮膜を有するアルミニウム材を陽極とする電気泳動処理により、皮膜細孔の深部にまで分散顔料が泳動析着され、鮮やかな着色皮膜を得ることが出来る。電気泳動法としては、直流電圧を低電圧より高電圧へ一定の昇圧速度で所望の色になるまで走査する直流電圧走査法、及び定電圧で所望の色になるまでの時間を電解する直流定電圧法等により着色処理を行うことができる。

【0012】電気泳動処理の条件は、陽極酸化の条件、使用する顔料分散体及び所望の色濃度等に応じて適宜設定することができる。例えば直流定電圧電解法で電気泳動を行う場合、泳動電圧が高くなるにしたがい皮膜は濃く着色され、泳動電圧が高くなり過ぎると顔料の皮膜表面への異常析出が始まるが、顔料濃度が高くなると異常析出する電圧が高くなるため、良好な状態で濃く着色された皮膜が得られる。一方、低い電圧では、顔料濃度が高いと色むらの発生がみられる。そのため、例えば陽極酸化電圧が130Vの場合、顔料濃度に応じて一般に110～140Vの範囲に設定することが望ましい。また、泳動電圧が低い場合、浴温度が高くなるにしたがって皮膜は濃く着色されるが、高電圧では大きな差はみられない。しかし、高電圧では、浴温度が高いと顔料の皮膜表面への異常析出が起こり易くなる。従って、浴温度は25℃以下、好ましくは15～25℃の範囲が望ましい。このような電気泳動処理条件で着色処理を行うことにより、色むらのない良好な着色が可能となり、また顔料の皮膜表面への異常析出を起こさないで皮膜の濃淡が広い電圧範囲で制御できる。なお、このようにして得られたアルミニウムの着色皮膜には、さらに必要に応じて封孔処理やクリヤー塗装を施すことが出来る。

【0013】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。

【0014】実施例1

工業用純アルミ材A1100材を常法に従って前処理した後、20℃の0.3%シュウ酸浴中で150V定電圧電解を行った。次いで30℃の5%リン酸溶液中に60分浸漬し、最後にホウ酸中性浴中で110Vで電解を行い、皮膜厚13μmの陽極酸化皮膜を得た。その後、該アルミ材を陽極として、pHが9.0、比電導度が4000μS/cmとした25℃の濃度50g/lのカーボンブラック水分散体中で、130Vで電気泳動処理を1分間行い、鮮やかに着色された均一な黒色皮膜を得た。なお、顔料の水分散体は、ポリアクリル酸ソーダを用いて分散して調製し、その顔料粒径は60nmであった。

【0015】比較例1

実施例1と同じ条件で形成した陽極酸化皮膜を用い、同じく実施例1で用いたカーボンブラック水分散体を蒸留水で希釈して10g/lの濃度とし、これに水酸化ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムにてpHを9.0、比電導度を4000μS/cmに調整した25℃の顔料分散体中で、130Vで1分間着色処理した。得られた着色皮膜は色むらとなり、実施例1で得られた着色皮膜よりうすい着色となった。

【0016】実施例2及び比較例2

実施例1と同じ条件で形成した陽極酸化皮膜を、ポリアクリル酸ソーダを分散剤に用いて、pHを9.5、比電導度が1200μS/cmとした20g/lの濃度の銅フタロシアニンブルー水分散体中で、温度を表1に示す15～35℃の範囲の種々の温度に設定して電気泳動処理し、着色した。泳動電圧は125Vとし、電気泳動処理を1分間行った。なお、顔料の水分散体は、ポリアクリル酸ソーダを用いて分散して調製し、その顔料粒径は40nmであった。その結果を表1に示す。また、比較例2として、同じ顔料濃度の銅フタロシアニンブルー水分散体にマレイン酸ソーダ及び水酸化ナトリウムを加え、pHを9.5、比電導度を4000μS/cmとした分散体で泳動着色した結果も併せて示す。

【0017】

【表1】

浴温度 (℃)	実施例2	比較例2
15	濃青色	淡青色、色むら
20	濃青色	淡青色、色むら
25	濃青色	青色、色むら
30	濃青色、色むら	青色、表面析出
35	表面析出	濃青色、表面析出

表1に示す結果から明らかなように、比較例2のように浴中の顔料濃度10g/l当り4000 μ S/cmの高い比電導度で電気泳動処理を行った場合、いずれの浴温度においても色むらを生じ、特に高い浴温度においては陽極酸化皮膜表面に顔料が異常析出したが、本発明に従って浴中の顔料濃度10g/l当り600 μ S/cmの比電導度で電気泳動処理を行った場合、広い浴温度範囲で、色むらや顔料の表面析出もなく、多孔質陽極酸化皮膜の細孔内に顔料が析出・充填され、着色堅牢性に優れた色鮮やかな着色皮膜が得られた。但し、浴温度が30℃以上になると、色むらや顔料の表面析出が観察された。従って、浴温度は25℃以下、特に15～25℃の範囲が好ましい。

*【0018】実施例3及び比較例3

実施例1と同じ条件で形成した陽極酸化皮膜を用い、ポリスチレンスルホン酸ソーダを用いて分散した表2に示す顔料濃度5～100g/lの範囲の種々の濃度の銅フタロシアニングリーンの水分散体中で、泳動電圧125Vで1分間電気泳動処理し、着色を行った。なお、このときのpHは9.0であり、顔料粒径は40nmであった。このときの顔料分散体の比電導度と着色結果を表2に示す。また、比較例3として、顔料濃度を5g/l一定にし、比電導度を実施例3と同じように調整して着色した場合の着色状態も併せて示す。

【0019】

【表2】

顔料濃度 (g/l)	比電導度 (μ S/cm)	実施例3	比較例3
5	330	濃緑色、表面析出	濃緑色、表面析出
10	615	濃緑色	濃緑色、色むら
20	1100	緑色	緑色、色むら
40	1800	緑色	淡緑色、色むら
50	2400	緑色	淡緑色、色むら
100	4400	濃緑色、色むら	着色せず

表2に示す結果から、電気泳動浴中の顔料濃度が低すぎると顔料の表面析出が観察され、逆に高すぎると色むらが観察された。従って、顔料濃度は10～50g/l、特に10～40g/lが望ましい。

【0020】実施例4及び比較例4

実施例1と同じ条件で形成した陽極酸化皮膜を用い、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物を分散剤とした10g/lの濃度のキナクリドンレッドの分散体中で、表3に示すようにpHを変え、120Vで1分間電気泳動処理し、着色を行った。なお、浴温は20

℃、顔料粒径は70nmであった。pH8.5～10.0では均一な赤色着色皮膜が得られたが、pH11では、淡赤色で色むらとなり、pH12では着色しなかった。また、比較例4として、pH10以下の浴をpH12の浴の比電導度(3000 μ S/cm)と同じに四ホウ酸ナトリウムを用いて調整し着色したところ、うすい色むらの着色となった。結果を表3に示す。

【0021】

【表3】

PH	実施例 4	比較例 4
8.5	赤色	淡赤色、色むら
9.0	赤色	淡赤色、色むら
9.5	赤色	淡赤色、色むら
10.0	赤色	淡赤色、色むら
11.0	淡赤色、色むら	—
12.0	着色せず	—

【0022】

【発明の効果】以上のように、本発明のアルミニウムの着色方法によれば、顔料の泳動に無関係な電流が殆んど流れないように顔料分散体の浴の比電導度を顔料濃度 10 g/l 当り 1000 μ S/cm 以下に調整して電気泳動を行うものであるため、前記したような陽極反応の生起や皮膜近傍での pH の急激な低下が抑制され、顔料の異常な凝集を防止でき、従って、色むらや皮膜表面への顔料の異常析出のない着色を行うことができる。また、 20

広い電圧範囲で所望の濃淡の着色皮膜に着色が可能となり、しかも顔料は皮膜細孔の深部にまで析出・充填されているため、耐光性、耐候性、耐熱性等の諸特性に優れ、顔料の離脱もなく、堅牢で耐久性に優れた鮮やかな着色皮膜を得ることが出来る。また、顔料を選択することにより、赤、黒、青等の種々の所望の色に着色出来、アルミニウムの多色化のニーズにも十分に應えることができる。